

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012842305

WPI Acc No: 2000-014137/200002

XRAM Acc No: C00-002990

Stabilized cosmetic or pharmaceutical oil-in-water creams for skin or hair care

Patent Assignee: HENKEL KGAA (HENK)

Inventor: FOERSTER T; HEINEN S; MUNK G; WALDMANN-LAUE M

Number of Countries: 030 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

DE 19816665	A1	19991021	DE 1016665	A	19980415	200002 B
--------------------	----	----------	------------	---	----------	----------

WO 9952557	A1	19991021	WO 99EP2322	A	19990406	200002
------------	----	----------	-------------	---	----------	--------

AU 9937058	A	19991101	AU 9937058	A	19990406	200013
------------	---	----------	------------	---	----------	--------

BR 9909619	A	20001212	BR 999619	A	19990406	200102
------------	---	----------	-----------	---	----------	--------

WO 99EP2322	A	19990406				
-------------	---	----------	--	--	--	--

Priority Applications (No Type Date): DE 1016665 A 19980415

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 19816665	A1	7		A61K-007/48	
-------------	----	---	--	-------------	--

WO 9952557	A1	G		A61K-047/36	
------------	----	---	--	-------------	--

Designated States (National): AU BR CA CN CZ HU JP MX NO PL SK US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU

MC NL PT SE

AU 9937058	A		A61K-047/36	Based on patent WO 9952557
------------	---	--	-------------	----------------------------

BR 9909619	A		A61K-047/36	Based on patent WO 9952557
------------	---	--	-------------	----------------------------

Abstract (Basic): DE 19816665 A1

NOVELTY - Cosmetic or pharmaceutical oil-in-water creams contain a non-thickening modified starch (I) as stabilizer, in addition to lipophilic emulsifiers.

DETAILED DESCRIPTION - Creams comprise oil-in-water emulsions having an oil phase containing at least one oil component with a surface tension relative to water at 25degreesC of below 30 mN/m and lipophilic emulsifiers with HLB value below 6. The new feature is that at least one non-thickening modified starch (I) is contained as additional stabilizer, where a 1 wt.% aqueous solution or dispersion of (I) has a viscosity of less than 10 mPa.s (D=10/s; 25degreesC).

USE - The creams are for skin or hair care, and may contain a wide range of oil-soluble or water-soluble active agents such as ceramides, vitamins, sterols, sunscreens, sebostatic agents, urea, allantoin,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

protein derivatives or plant extracts. The oil component may have a skin softening effect.

ADVANTAGE - The combination of lipophilic emulsifiers and (I) has a very long-lasting stabilizing effect, so that stable oil-in-water emulsions are obtained without addition of ionic or hydrophilic nonionic emulsifiers.

pp; 7 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Composition: The oil phase is an oil or mixture of oil and fat components with a surface tension relative to water at 25degreesC of below 10 mN/m, especially a 12-22C alkanol ester of a mono- or polyfunctional 2-6C hydroxycarboxylic acid. (I) is a water soluble starch degradation product or a water insoluble crosslinked starch ester or ether, contained in the cream at 1-10 wt.%. The lipophilic emulsifiers are 12-22C free fatty acids or alcohols or partial esters of 2-10C diols or polyols (containing 2-6 OH groups) with 12-22C fatty acids, used at 0.1-1 weight part per weight of the oil component. The cream is free of ionic and hydrophilic nonionic emulsifiers with HLB value 6 or more.

Title Terms: COSMETIC; PHARMACEUTICAL; OIL; WATER; CREAM; SKIN; HAIR; CARE

Derwent Class: A11; A96; B07; D21

International Patent Class (Main): A61K-007/48; A61K-047/36

International Patent Class (Additional): A61K-007/06; A61K-009/107

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A03-A00A; A12-V04A; A12-V04C; B04-C02B; B10-C02; B10-C04D; B10-C04E; B10-E04C; B10-E04D; B12-M02B; B12-M03; B14-R01; B14-R02; D08-B03; D08-B09A

Chemical Fragment Codes (M1):

01 M423 M431 M782 M904 M905 M910 P943 Q120 Q252 Q254 Q620 R021 R022 R01863-K R01863-M

02 M423 M431 M782 M905 P943 Q120 Q252 Q254 Q620 R021 R022 RA0LL9-K RA0LL9-M

03 M423 M431 M782 M905 P943 Q120 Q252 Q254 Q620 R021 R022 RA04UG-K RA04UG-M

04 M423 M431 M782 M905 P943 Q120 Q252 Q254 R021 R022 RA01IK-K RA01IK-M

05 M423 M431 M782 M905 P943 Q120 Q252 Q254 R021 R022 RA03IT-K RA03IT-M

06 M423 M431 M782 M905 P943 Q120 Q252 Q254 R021 R022 RA0JNW-K RA0JNW-M

07 M423 M431 M782 M905 P943 Q120 Q252 Q254 R021 R022 RA06R4-K RA06R4-M

08 M423 M431 M782 M905 P943 Q120 Q252 Q254 R021 R022 RA0YSC-K RA0YSC-M

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Chemical Fragment Codes (M2):

- *09* J0 J012 J2 J272 M220 M221 M231 M262 M282 M313 M321 M331 M342 M383
M391 M416 M431 M620 M782 M904 M905 P943 Q120 Q252 Q254 R021 R022
R23266-K R23266-M
- *10* H5 H581 H8 J0 J012 J2 J272 M210 M215 M231 M262 M282 M313 M322 M331
M342 M383 M392 M416 M431 M620 M782 M904 M905 P943 Q120 Q252 Q254
R021 R022 R17950-K R17950-M
- *11* J0 J011 J2 J271 M210 M213 M225 M231 M232 M262 M272 M281 M320 M416
M431 M620 M782 M904 M905 P943 Q120 Q252 Q254 R021 R022 RA01N6-K
RA01N6-M
- *12* J0 J011 J2 J271 M225 M231 M262 M272 M281 M320 M416 M431 M620 M782
M904 M905 P943 Q120 Q252 Q254 R021 R022 RA0EW7-K RA0EW7-M
- *13* J0 J011 J2 J271 M210 M213 M225 M232 M262 M272 M281 M320 M416 M431
M620 M782 M904 M905 P943 Q120 Q252 Q254 R021 R022 R23433-K R23433-M
- *14* H4 H402 H482 H8 J0 J011 J2 J271 M225 M231 M262 M281 M313 M321 M332
M343 M383 M391 M416 M431 M620 M782 M904 M905 P943 Q120 Q252 Q254
Q616 R021 R022 R03191-K R03191-M
- *15* H4 H401 H481 H8 J0 J012 J2 J272 M225 M231 M262 M282 M313 M321 M332
M343 M383 M391 M416 M431 M620 M782 M904 M905 P943 Q120 Q252 Q254
Q616 R021 R022 R03651-K R03651-M
- *16* H4 H401 H481 H8 M225 M231 M272 M281 M320 M416 M431 M620 M782 M904
M905 M910 P943 Q120 Q252 Q254 Q616 R021 R022 R02069-K R02069-M
- *17* H4 H401 H481 H8 M225 M231 M272 M281 M320 M416 M431 M620 M782 M904
M905 M910 P943 Q120 Q252 Q254 Q616 R021 R022 R00955-K R00955-M
- *18* H4 H402 H482 J0 J011 J2 J271 M225 M231 M262 M281 M313 M321 M332

M343

- M383 M391 M416 M431 M620 M782 M904 M905 P943 Q120 Q252 Q254 Q616
R021 R022 R03650-K R03650-M
- *19* H4 H402 H482 H8 J0 J011 J2 J271 M225 M231 M262 M281 M313 M321 M332
M343 M383 M391 M416 M431 M620 M782 M904 M905 P943 Q120 Q252 Q254
Q616 R021 R022 RA0YSD-K RA0YSD-M
- *20* H4 H401 H481 H8 J0 J012 J2 J272 M225 M231 M262 M282 M313 M321 M332
M343 M383 M391 M416 M431 M620 M782 M904 M905 P943 Q120 Q252 Q254
Q616 R021 R022 RA0K4Y-K RA0K4Y-M
- *21* H4 H401 H481 H8 J0 J012 J2 J272 M225 M231 M262 M282 M313 M321 M332
M343 M383 M391 M416 M431 M620 M782 M904 M905 P943 Q120 Q252 Q254
Q616 R021 R022 R03652-K R03652-M
- *22* H4 H401 H481 H8 J0 J012 J2 J272 M225 M231 M262 M282 M313 M321 M332
M343 M383 M391 M416 M431 M620 M782 M904 M905 P943 Q120 Q252 Q254
Q616 R021 R022 RA0YSG-K RA0YSG-M

Chemical Fragment Codes (M6):

- *23* M905 P943 Q120 Q252 Q254 Q616 Q620 R021 R022 R111 R210 R315 R319

Polymer Indexing (PS):

<01>

- *001* 018; G3703 G3623 P0599 D01; M9999 M2777; S9999 S1616 S1605

THIS PAGE BLANK (USPTO)

002 018; ND01; Q9999 Q8037 Q7987; Q9999 Q9165-R; Q9999 Q9176 Q9165;
B9999 B3532 B3372; Q9999 Q9187 Q9165; N9999 N5947

003 018; Si 4A; H0157

<02>

001 018; R01863-R D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D76 D86 F24 F29 F26
F34 H0293 P0599 G3623

002 018; ND01; Q9999 Q8037 Q7987; Q9999 Q9165-R; Q9999 Q9176 Q9165;
B9999 B3532 B3372; Q9999 Q9187 Q9165; N9999 N5947

003 018; B9999 B3678 B3554; B9999 B3598 B3554; Q9999 Q9110

Derwent Registry Numbers: 0955-U; 1863-U; 2069-U

Specific Compound Numbers: R01863-K; R01863-M; RA0LL9-K; RA0LL9-M;

RA04UG-K

; RA04UG-M; RA01IK-K; RA01IK-M; RA03IT-K; RA03IT-M; RA0JNW-K; RA0JNW-M;
RA06R4-K; RA06R4-M; RA0YSC-K; RA0YSC-M; R23266-K; R23266-M; R17950-K;
R17950-M; RA01N6-K; RA01N6-M; RA0EW7-K; RA0EW7-M; R23433-K; R23433-M;
R03191-K; R03191-M; R03651-K; R03651-M; R02069-K; R02069-M; R00955-K;
R00955-M; R03650-K; R03650-M; RA0YSD-K; RA0YSD-M; RA0K4Y-K; RA0K4Y-M;
R03652-K; R03652-M; RA0YSG-K; RA0YSG-M

Key Word Indexing Terms:

01 228844-0-0-0-CL 125192-0-0-0-CL 184599-0-0-0-CL 106388-0-0-0-CL
226297-0-0-0-CL 185089-0-0-0-CL 114018-0-0-0-CL 104842-0-0-0-CL
133850-0-0-0-CL 112193-0-0-0-CL 148852-0-0-0-CL 107779-0-0-0-CL
196327-0-0-0-CL 101247-0-0-0-CL 93536-0-0-0-CL 7584-0-0-0-CL
11005-0-0-0-CL 130725-0-0-0-CL 148618-0-0-0-CL 25563-0-0-0-CL
130726-0-0-0-CL 78001-1-0-0-CL

THIS PAGE BLANK (USPTO)



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 198 16 665 A 1**

51 Int. Cl.⁶:
A 61 K 7/48
A 61 K 7/06
A 61 K 9/107
// B01F 17/34, 17/38,
17/52

21 Aktenzeichen: 198 16 665.6
22 Anmeldetag: 15. 4. 98
43 Offenlegungstag: 21. 10. 99

DE 198 16 665 A 1

71 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Förster, Thomas, Dr., 40699 Erkrath, DE;
Waldmann-Lae, Marianne, Dr., 40789 Monheim,
DE; Munk, Gabriele, 40593 Düsseldorf, DE; Heinen,
Soraya, 50935 Köln, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Glycolipid-Cremes

57 Kosmetische und pharmazeutische Cremes in Form einer Wasser-in-Öl-Emulsion mit einer Ölphase, deren Grenzflächenspannung gegen Wasser bei 25°C unterhalb 30 mN/m, bevorzugt unterhalb 10 mN/m, liegt, und lipophilen Emulgatoren mit einem HLB-Wert unter 6 lassen sich durch nicht-verdickende, modifizierte Stärken oder Stärkederivate, deren 1 Gew.-%ige Lösung oder Dispersion in Wasser eine Viskosität von weniger als 10 mPa·s (bei D = 10/s und 25°C) aufweist, stabilisieren, so daß auf ionische und hydrophile nichtionische Emulgatoren ganz verzichtet werden kann.

DE 198 16 665 A 1

Die Erfindung betrifft kosmetische und pharmazeutische Cremes in Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen polarer Ölkompontenten, die zur Stabilisierung lipophile Emulgatoren und wenigstens eine nicht-verdickende modifizierte Stärke enthalten.

Solche Cremes lassen sich ohne die Verwendung üblicher ionischer oder hydrophiler nichtionischer Öl-in-Wasser-Emulgatoren formulieren und weisen daher eine besonders hohe Pflegewirkung auf der Haut auf.

Der Einsatz von Stärkederivaten zur Herstellung kosmetischer Emulsionen ist schon mehrfach beschrieben worden. So wurden z. B. in DE-A-2 354 606 Stärkeester wie z. B. Stärkepropionate als Emulgierhilfsmittel in der Nahrungsmittelindustrie und in der Kosmetik beschrieben. In WO-A-96/22073 sind thermisch inhibierte Stärken beschrieben, die sich auch als verdickende Hilfsmittel in kosmetischen Emulsionen eignen. Aus DE-A-44 25 268 sind emulgatorfreie kosmetische oder dermatologische Öl-in-Wasser-Zubereitungen beschrieben, die anstelle eines Emulgators einen oder mehrere Verdickungsmittel, z. B. auch Polysaccharide enthalten. In diesen Systemen wurde im wesentlichen von den verdickenden Eigenschaften der Stärke oder Stärkederivate zur Stabilisierung der Emulsionen Gebrauch gemacht.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß auch nicht-verdickende Stärken, deren wäßrige Lösungen niedrigviskos sind oder die sich aufgrund ihrer vernetzten Struktur in Wasser kaum lösen, in wäßriger Lösung oder Dispersion die Grenzflächenspannung zur angrenzenden Ölphase senken. Es erscheint besonders überraschend, daß dies besonders bei polaren Ölphasen, die bereits eine Grenzflächenspannung unter 30 mN/m zum Wasser aufweisen, noch der Fall ist. Ob dies auf eine Komplexbildung mit bestimmten Ölbestandteilen oder auf eine Konformationsänderung der Polysaccharide in Gegenwart der polaren Öle zurückzuführen ist, ist bisher nicht geklärt. Der Effekt hat uns veranlaßt, solche Emulsionen als Glycolipid-Cremes zu bezeichnen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, geeignete Ölkompontenten und Polysaccharide aufzufinden, mit denen die Herstellung von stabilen Öl-in-Wasser-Emulsionen ohne die Mitverwendung ionischer oder hydrophiler nichtionischer Emulgatoren gelingt. Es wurde gefunden, daß nichtquellende, in wäßriger Lösung oder Dispersion dünnflüssige modifizierte Stärken in Kombination mit lipophilen Emulgatoren zu einer sehr dauerhaften Stabilisierung von Öl-in-Wasser-Emulsionen, insbesondere mit polaren Ölkompontenten geeignet sind.

Gegenstand der Erfindung sind kosmetische und pharmazeutische Cremes in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion, deren Ölphase wenigstens eine Ölkompontente enthält, deren Grenzflächenspannung gegen Wasser bei 25°C unterhalb 30 mN/m liegt und die zur Stabilisierung lipophile Emulgatoren und wenigstens eine nicht-verdickende modifizierte Stärke enthalten, deren 1 Gew.-%ige Lösung oder Dispersion eine Viskosität von weniger als 10 mPa · s bei D = 10/s und 25°C aufweist.

Als kosmetische Cremes werden solche Zusammensetzungen verstanden, die aufgrund der enthaltenen Ölkompontente oder der in der Ölkompontente oder der wäßrigen Phase gelösten Wirkstoffe eine kosmetische Wirkung auf die Haut oder Haare entfalten. So weisen bestimmte Ölkompontenten eine hautweichmachende Wirkung auf. Geeignete öllösliche kosmetische Wirkstoffe sind z. B. Ceramide oder Ceramidanaloga, Vitamine, z. B. Tocopherole oder Tocopherolester, Retinolester, z. B. Retinolpalmitat, Sterine, Bisabolol, Duftstoffe, öllösliche Sonnenschutzmittel, Sebostatika und andere, die sensorischen Eigenschaften der Haut oder der Haare verbessern oder die Haut oder Haare schützenden Stoffe. Geeignete wasserlösliche kosmetische Wirkstoffe sind z. B. Harnstoff, Allantoin, wasserlösliche Vitamine (Ascorbinsäure), wasserlösliche Sonnenschutzmittel, Proteinderivate, Magnesiumsalze, Rhodanide, Zucker und Polyole wie z. B. Glycerin, Sorbit oder Propylenglycol und wasserlösliche Pflanzenextrakte.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Cremes auch öllösliche oder wasserlösliche pharmazeutische oder dermatologische Wirkstoffe zur Behandlung - von Krankheiten der Haut oder Kopfhaut enthalten.

Besonders gut eignen sich als Ölkompontenten solche Öle oder Gemische von Ölen, die eine Grenzflächenspannung (γ^1) zu Wasser bei 25°C im Bereich unterhalb von 20 mN/m, bevorzugt unter 10 mN/m aufweisen, also Öle mit einer mittleren bis höheren Polarität.

Geeignete Ölkompontenten sind solche mit einer Ester-Gruppe im Molekül, z. B. die Fettsäureester einwertiger C₂-C₁₈-Alkohole wie z. B. Ethylstearat, Isopropylstearat, Isopropylmyristat, Butylstearat, Hexyllaurat oder Stearylisononanoat, auch Dicarbonsäureester wie z. B. Di-n-butyl-adipat oder Diisooctylsuccinat.

Als Ölkompontenten eignen sich auch C₈-C₂₂-Fettsäureester mehrwertiger C₂-C₆-Alkohole, z. B. die als pflanzliche und tierische Öle vorkommenden Fettsäuretriglycerid-Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Sesamöl, Haselnußöl, Mandelöl, Distelöl. Weniger geeignet ist z. B. Nachtkerzenöl, dessen Polarität so hoch ist, daß es selbst eine beträchtliche Grenzflächenaktivität zeigt. Weiter geeignete Ester dieses Typs sind die Fettsäureester des 1,2-Propylenglycols, des Neopentylglycols, des Trimethylolpropan und des Pentaerythrits.

Bevorzugt sind als Ölkompontenten wenigstens ein Ester eines C₁₂-C₂₂-Alkanols und einer ein- oder mehrwertigen Hydroxycarbonsäure mit 2-6 C-Atomen enthalten.

Als C₈-C₂₂-Fettalkoholester einwertiger oder mehrwertiger Hydroxycarbonsäuren sind vor allem die Ester der Glycolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure geeignet. Solche Ester auf Basis von linearen C_{14/15}-Alkanolen und von in 2-Position verzweigten C_{12/13}-Alkanolen sind unter dem Warenzeichen Cosmacol®-Ester (Hersteller: Eni Chem. Augusta Industriale) von der Fa. Nordmann, Rassmann GmbH & Co, Hamburg, zu beziehen. Diese Ester eignen sich nicht nur besonders gut zur Herstellung der erfindungsgemäßen Glycolipid-Cremes, sondern weisen darüber hinaus auch weitere sehr erwünschte hautkosmetische Wirkungen auf, z. B. beschleunigen sie die Zellerneuerung und verlangsamen die Hautalterung. Die erfindungsgemäßen Cremes können auch Anteile von unpolaren Ölen, z. B. von Paraffinölen oder Silikonölen enthalten, solange die Grenzflächenspannung der Ölkompontenten zum Wasser im Bereich unter 30 mN/m, bevorzugt unter 10 mN/m bleibt.

Die erfindungsgemäßen Cremes enthalten einen lipophilen Emulgator, bevorzugt nichtionische Emulgatoren mit HLB-Werten unter 5, z. B. Fettsäuren oder Fettalkohole mit 12-22 C-Atomen oder Partialester von Fettsäuren mit 12-22 C-Atomen und Diolen oder Polyolen mit 2-10 C-Atomen und 2-6 Hydroxylgruppen in einer Menge von 0,1-1 Gewichtsanteilen pro Gewichtsteil der Ölkompontente.

Der HLB-Wert ist dabei eine Größe, die sich exakt durch die Emulsionsvergleichsmethode bestimmen läßt, in grober Näherung läßt sie sich aus der Beziehung $HLB = 0,2 \cdot (100-L)$ abschätzen, in der L der Anteil der lipophilen Alkyl- oder Acylgruppen in Gew.-% im Emulgatormolekül ist. Solche Emulgatoren werden üblicherweise zur Stabilisierung von Wasser-in-Öl-Emulsionen verwendet. Geeignete C₁₂-C₂₂-Fettalkohole sind z. B. Cetyl- oder Stearylalkohol oder technische Gemische solcher Alkohole.

Geeignete C₁₂-C₂₂-Fettsäurepartialester von C₂-C₆-Polyolen sind z. B. die Mono- und Diester der Palmitin- oder Stearinsäure und des Glycerins oder des Sorbits, z. B. Glycerinmonostearat oder Sorbitansesquisteart.

Andere geeignete lipophile Emulgatoren sind z. B. die Methylglucosid-Fettsäureester oder die Fettsäuremonoethanolamide. Auch freie Fettsäuren eignen sich als lipophile Emulgatorkomponenten.

Als nicht-verdickende modifizierte Stärke wird für die Zwecke der vorliegenden Erfindung eine physikalisch oder chemisch modifizierte Stärke bzw. ein Stärkederivat und zwar entweder ein wasserlösliches Stärkeabbauprodukt oder ein wasserunlöslicher quervernetzter Stärkeester oder Stärkeether eingesetzt. Gemeinsames Merkmal solcher nicht-quellenden Stärken ist die Viskosität einer 1 Gew.-%igen Lösung oder Dispersion in Wasser, die weniger als 10 mPa · s bei einer Schergeschwindigkeit von $D = 10/s$ und bei 25°C betragen soll.

Während die Verwendung von quellenden bzw. verdickenden Hydrocolloiden als Emulgatoren z. B. aus DE-A 23 54 606 oder aus DE-A 44 25 268 bekannt war, erschien es überraschend, daß solche nicht-verdickenden Stärken oder Stärkederivate als Emulgatoren die üblichen hydrophilen O/W-Emulgatoren bei der Herstellung stabiler Öl-in-Wasser-Emulsionen ersetzen können, wenn sie zusammen mit lipophilen Emulgatoren zum Einsatz kommen.

Bevorzugt geeignet für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind thermisch und hydrolytisch, ggf. auch enzymatisch abgebaute Stärken, die sich im kalten Wasser klar lösen. Solche Produkte sind im Handel erhältlich, z. B. unter dem Handelsnamen AEROMYL® (Südstärke).

Geeignete Stärke-Derivate sind z. B. oxidativ abgebaute Stärken, z. B. Dialdehydstärken und Dicarboxylstärken und die vernetzten Stärkeester und Stärkeether. Solche, im Handel erhältlichen, weitgehend wasserunlöslichen Produkte sind z. B. das Distärkephosphat, welches z. B. als Mais P04® (Dr. Hauser GmbH.) im Handel ist. Auch quervernetzte Stärkeether z. B. die mit Methylolharnstoff modifizierte "Dimethylimidazolidinone Rice Starch" (gemäß INCI), die unter der Handelsbezeichnung RICE NS (Dr. Hauser GmbH.) erhältlich sind, eignen sich für die Zwecke der Erfindung. Auch hydrophob modifizierte Stärken, z. B. das "Aluminium Starch Octenyl Succinate", eine mit Octenylbernsteinsäureanhydrid modifizierte Stärke, eignen sich für die Zwecke der Erfindung.

Die erfindungsgemäß geeigneten modifizierten Stärken – sollen feinteilig sein, ihre Teilchengröße sollte unter 1 mm für die löslichen Stärken, und die mittlere Teilchengröße der unlöslichen Stärken sollte unter 20 µ liegen.

Durch die erfindungsgemäß geeigneten, nicht-verdickenden modifizierten Stärkeprodukte werden die Öl-in-Wasser-Cremes auch in Abwesenheit von typischen, hydrophilen Öl-in-Wasser-Emulgatoren ausreichend stabilisiert. Es ist daher nicht erforderlich, hydrophile, d. h. wasserlösliche oder ionische Emulgatoren in die Cremes einzusetzen. Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen kosmetischen und pharmazeutischen Cremes im wesentlichen frei von ionischen und hydrophilen nichtionischen Emulgatoren mit HLB-Werten von 6 und darüber.

Als weitere Hilfsmittel können die erfindungsgemäßen Glycolipid-Cremes übliche galenische Hilfsstoffe in den gebräuchlichen Mengen enthalten. Solche Hilfsmittel sind z. B. wasserlösliche verdickende Polymeren, Schichtsilikate oder pyrogene Kieselsäuren. Weitere gegebenenfalls einzusetzende Hilfsmittel sind z. B. organische Lösungsmittel, z. B. Glycole oder Polyole, Glycerin, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Butylenglycol oder Sorbit. Schließlich sollten Konservierungsmittel wie z. B. Pentandiol-1,5, 1,6-Hexandiol, Phenoxyethanol, p-Hydroxybenzoesäureester, Glycin, Sorbinsäure und andere antimikrobielle Komponenten zur Stabilisierung gegen den mikrobiellen Verderb enthalten sein. Schließlich können auch Antioxidantien, Komplexbildner und pH-Puffersubstanzen zur Stabilität von Emulsionen beitragen.

Weitere Hilfsmittel, die in geringen Anteilen in den erfindungsgemäßen Cremes enthalten sein können, sind Duftstoffe, Farbstoffe, Pigmente (z. B. TiO₂-Lichtschutzpigmente) sowie kosmetische und dermatologische Wirkstoffe.

Die folgenden Beispiele sollen den Patentgegenstand näher erläutern:

Beispiele

1. Verwendete Handelsprodukte

1.1 Stärkepräparate

S1: Aero-Myl®115 (Südstärke GmbH, D-86522 Schrobenhausen)

physikalisch modifizierte Kartoffelstärke

Viskosität (25°C) der 1 Gew.-%igen Lösung in Wasser

3,5 mPa · s ($D=10/s$)

1,2 mPa · s ($D=100/s$)

S2: Aero-Myl®33 (Südstärke GmbH.)

physikalisch modifizierte Kartoffelstärke

Viskosität (25°C) der 1 Gew.-%igen Lösung in Wasser

1,5 mPa · s ($D=10/s$)

1,7 mPa · s ($D=100/s$)

Teilchengrößengröße: mind. 95% < 1 mm

S3: Rice NS (Dr. Hauser GmbH, D-82467 Garmisch-Partenkirchen)

Reisstärke-Methylolharnstoffether

Viskosität (25°C) der 1 Gew.-%igen Dispersion in Wasser

1,3 mPa · s ($D=10/s$)

1,2 mPa · s ($D=100/s$)

Teilchengröße: 0,007–0,009 mm

S4: Corn P04 (Dr. Hauser GmbH.)

Distärkephosphatester, quervernetzt (Basis: Mais)

5 Viskosität (25°C) der 1 Gew.-%igen Dispersion in Wasser

1,3 mPa · s (D=10/s)

1,2 mPa · s (D=100/s)

Mittlere Teilchengröße: 0,02 mm

S5: Dry-Flo®Plus (National Starch and Chem. Comp.)

10 Aluminium-Starch-Octenyl-Succinate

Viskosität (25°C), 1 Gew.-%ige Dispersion in Wasser

2,5 mPa · s (D=10/s)

2,9 mPa · s (D=100/s)

1.2 Ölkomponenten

15

Myritol®PC: Propylenglycol-Dicaprylate/Dicaprate

Kessco®IPS: Isopropylstearat

IPIS: Isopropyl-Isostearat

Cetiol®M: Myristylmyristat

20 Cosmacol®PLG: Gemisch aus Di-C₁₂₋₁₃-Alkyl-Tartrat, Tri-C₁₂₋₁₃-Alkyl-Citrat und Kieselsäure

Cetiol®MM: Myristylmyristat

Nutralipids®HY 1: Triglycerid-Gemisch aus Safloröl, Aprikosenkernöl, schwarze Johannisbeere-Kernöl und Macadamianußöl

Crodamol®PMP: PPG-2 Myristyletherpropionat

25 Baysilonöl®M350: Polydimethylsiloxan

Zusammengesetzte Ölkomponenten

30

	A	B	C	D
Myritol PC	25	20	20	-
Kessco IPS	50	40	40	100
35 Cosmacol PLG	25	20	20	-
Distelöl	-	20	-	-
40 Nachtkerzenöl	-	-	20	-
Grenzflächenspannung gegen H ₂ O 45 mN/m (25 ° C)	7,1	10,8	4,5	27,8

50

1.3 Lipophile Emulgatoren

Elenor®GMS: Glycerin-mono-/di-palmitat-/stearat aus geh. Rindertalg

Stenol®16/18: Cetyl-/Stearylalkohol

55

1.4 Wirkstoffe

Parsol®1789 : 4-tert.-Butyl-4,-methoxydibenzoylmethan (UV-Filter)

Eusolex®6300 : 3(4-Methylbenzyliden)-d,l-campher (UV-Filter)

DSH-C: Dimethylsilanol-hyaluronat (wäßrige Lösung)

60

1.5 Hilfsstoffe

Controx KS: Tocopherol-Mono-/diglyceride-Citrat-Gemisch (Antioxidans)

TrilonA: Nitrilotriessigsäure-Tri-Na-Salz

65 Sepigel®: Zubereitung von Polyacrylamid, Dodecylpoly-(7EO)-glycolether und Isoparaffin

DE 198 16 665 A 1

2. Anwendungsbeispiele

Tabelle 2

	1	2	3	4	5
Ölphase:	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Distelöl	3	-	3	3	-
Nachtkerzenöl	-	3	-	-	-
Nutralipids HY-1	-	-	-	-	3
Myritol PC	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Cetiol MM	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Cutina GMS	4	4	2	2	4
Stenol 16/18	2	2	1,8	1,8	2
Kessco IPS	6	6	6	6	6
Cosmacol PLG	3	3	3	3	3
Crodamol PMP	1	-	1	1	-
Baysilon M350	-	1	-	-	1
Controx KS	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Eusolex 6300	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Parsol 1789	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Tabelle 2 (Fortsetzung)

wäßrige Phase:	1	2	3	4	5
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Dry Flo Plus	3	3	-	-	3
Corn PO4 „B“	-	-	3	-	-
Rice NS1-070	-	-	-	3	-
Wasser dest.	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
1,3-Butylenglycol	10	-	10	10	-
Hydrolite-5	1	-	1	1	-
Trilon A	0,1	-	0,1	0,1	-
Glycin	1	-	1	1	-
Hexandiol-1,6	-	6	-	-	6
Dipropylenglycol	-	5	-	-	5
Na-Hyaluronat	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Wasser dest.	5	5	5	5	5
D.S.H.C.	5	5	5	5	5
Parfümöl	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3
Sepigel 305	-	0,4	-	-	0,4
Green Tea Extract	-	1	-	-	1

Herstellung

Die Stärkepräparate wurden in der auf 60–80°C erwärmten Wasserphase, bestehend aus Wasser, Glycolen, Glycin und wasserlöslichen Hilfsstoffen, unter Verwendung eines Homogenisators (Ultraturax) gelöst (oder dispergiert).

Die auf ca. 80°C erwärmten Ölkomponenten und Emulgatoren wurden langsam und unter fortwährender Homogenisierung mit dem Ultraturax zu der Wasser-Stärke-Phase gegeben und weitere 2 Minuten homogenisiert. Schließlich wurde die Emulsion unter Rühren auf 30°C abgekühlt und die restlichen Komponenten unter Rühren zugegeben.

Es bildeten sich stabile Emulsionen, nach dem Abkühlen auf 20°C glatte Cremes von befriedigender Stabilität.

Die Creme des Beispiels 2 war weniger stabil.

Patentansprüche

1. Kosmetische oder pharmazeutische Cremes in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion, deren Ölphase wenigstens eine Ölkomponente, deren Grenzflächenspannung gegen Wasser bei 25°C unterhalb 30 mN/m liegt und lipophile Emulgatoren mit einem HLB-Wert unter 6 enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur weiteren Stabilisierung wenigstens eine nicht-verdickende modifizierte Stärke enthalten ist, deren 1 Gew.-%ige Lösung oder Dispersion in Wasser eine Viskosität von weniger als 10 mPa · s (bei D = 10/s und 25°C) aufweist.

2. Kosmetische oder pharmazeutische Cremes gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Ölphase ein Öl oder ein Gemisch von Öl- und Fettkomponenten enthalten ist, dessen Grenzflächenspannung zu Wasser bei 25°C unterhalb von 10 mN/m liegt.

3. Kosmetische oder pharmazeutische Cremes gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Ölkomponente wenigstens ein Ester eines C₁₂-C₂₂-Alkanols und einer ein- oder mehrwertigen Hydroxycarbonsäure mit 2–6 C-Atomen enthalten ist.

4. Kosmetische oder pharmazeutische Cremes gemäß einem der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht-verdickende modifizierte Stärke ein wasserlösliches Stärkeabbauprodukt oder ein wasserunlöslicher quervernetzter Stärkeester oder Stärkeether in einer Menge von 1–10 Gew.-% der Creme enthalten ist.

DE 198 16 665 A 1

5. Kosmetische oder pharmazeutische Cremes gemäß Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß als lipophile Emulgatoren solche aus der Gruppe der freien Fettsäuren oder Fettalkohole mit 12-22 C-Atomen oder der Partial-ester von Fettsäuren mit 12-22 C-Atomen und Diolen oder Polyolen mit 2-10 C-Atomen und 2-6 Hydroxylgruppen in einer Menge von 0,1-1 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil der Ölkomponente enthalten sind.
6. Kosmetische oder pharmazeutische- Cremes - gemäß einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen frei sind von ionischen und hydrophilen nichtionischen Emulgatoren mit HLB-Werten von 6 und darüber.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -